

課題番号	GR044
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	グリーンイノベーションを加速させる超高性能分離膜による革新的CO ₂ 回収技術の実現
研究機関・ 部局・職名	長岡技術科学大学・工学部・准教授
氏名	姫野 修司

1. 当該年度の研究目的

<p>【天然ガスからの CO₂ 分離・回収技術の確立】</p> <p>膜分離法による天然ガス田からの CO₂ 回収技術の早期実用化のためには、噴出ガス温度 150°C 以上、噴出圧力 70 気圧以上、飛散した重油成分等様々な不純物が含まれる天然ガス田で CO₂ 分離プロセスを構築し実証する必要がある。本研究では、日本最大規模のガス田を有する石油資源開発株式会社の協力を得て、天然ガス田における CO₂ 分離・回収を行うことで DDR 型ゼオライト膜の分離挙動の把握や耐久性の評価を行う。</p> <p>【環境負荷の少ない新規 DDR 型ゼオライト膜の作製】</p> <p>DDR 型ゼオライト膜の作製には構造規定材であるアダマンタンアミンを溶解させるために、エチレンジアミンが用いられている。エチレンジアミンは人体・水生環境に毒性を持つため、使用の際には注意が必要である。アダマンタンアミンの溶解に別の試薬を使用することで、エチレンジアミンを用いない DDR 型ゼオライト膜の作製を行う。</p>

2. 研究の実施状況

<p>【天然ガスからの CO₂ 分離・回収技術の確立】</p> <p>1. 高圧領域における分離挙動の把握</p> <p>DDR 型ゼオライト膜を用いた場合の高圧で噴出する天然ガスからの CO₂ 分離挙動を把握するため、70 気圧の条件下で CH₄90%・CO₂10%の混合ガスを用い分離実験を行った結果、低圧時に比べて、高圧領域では CO₂ 透過速度の低下が起こることを確認した。</p> <p>2. 天然ガス中に含まれる炭化水素の影響及び高温下での分離メカニズムの解析</p> <p>天然ガス中には主成分の CH₄、CO₂ の他にエタン、プロパンなどの炭化水素類が含まれており、これらの物質の DDR 型ゼオライト膜への影響も把握する必要がある。そこで、炭化水素を含む都市ガスに CO₂ を混合し作製した模擬天然ガスを用い連続分離実験を行った。炭化水素の影響により CO₂ 透過速度が約 9%程度低下するが、大きな影響は無いことを確認した。また、天然ガス中に含まれている炭化水素は、高温下で分離を行うことにより DDR 細孔への吸着や表面拡散を抑制する事が可能となり、これにより CO₂ 分子との透過競合の抑制が可能であることを発見した。</p> <p>3. 実ガス田への天然ガス分離精製装置の設置</p> <p>天然ガスプラント内に設置した分離精製装置を用い実証実験を行った。本実験で使用する天然ガス分離精製装置は、実際の精製プラントと同様に DDR 型ゼオライト膜へ天然ガスを供給する前段でトリエチレ</p>

ングリコールを用いた水分除去工程とトリエチレングリコール除去工程により前処理が行われているなど、実プラントによる未処理天然ガスの精製工程を再現できる設備となっている。

4. 実天然ガスからの CO₂ 分離・回収挙動の把握

ガス田から噴出する天然ガスを用いた連続分離実験では、上記の模擬天然ガスの連続分離実験以上に性能低下を引き起こすことが確認された。性能低下の要因として水分やトリエチレングリコールは膜性能に影響がない程度まで取り除かれており、オイルミストが最も分離性能の低下に影響を及ぼすことを確認した。また、未処理天然ガスによる長期暴露試験を行った結果、連続分離実験のような一定の性能低下が確認されず、通気することによって、天然ガス中に含まれるオイルミストが DDR 型ゼオライト膜の細孔内へ侵入することで性能低下を引き起こすことを確認した。

4. 天然ガス中の不純物除去技術の確立

天然ガス中に含まれるオイルミストの除去のため、DDR 型ゼオライト膜前段に前処理材としてセラミックフィルターを配置することにより、分離性能の低下を抑制し、DDR 型ゼオライト膜分離性能の長寿命化が図れる事を確認した。また、天然ガス中の不純物により性能低下が起こった場合、DDR 型ゼオライト膜に対し、加熱処理とエタノールによる洗浄を行う事により、初期性能まで回復することを明らかにした。

5. 天然ガスからの CO₂ 回収における膜分離法を用いた 2 段分離プロセスの構築

高温下における膜分離プロセスと現在の実プラントで主に行われている吸収法の 2 段分離プロセスにおいて、従来の吸収法では実プラントが生産するエネルギーの約 16%を消費するのに対し、高温下での膜分離法では約 12%まで抑えられ、2 段分離プロセスでは約 2%までエネルギー消費を抑制することが可能と試算された。

【環境負荷の少ない新規 DDR 型ゼオライト膜の作製】

DDR 型ゼオライト膜の作製にエチレンジアミンを使用せずにフッ化カリウムを使用し、なおかつ極めて使用量の低い範囲で DDR 型ゼオライト結晶の合成に成功した。これにより、エチレンジアミンを使用しない環境負荷の少ない DDR 型ゼオライトの作成に成功した。これを用いた膜基板への薄膜化においてもフッ化カリウム量の極めて低い組成で膜の作製を行うことで CO₂ 透過速度が従来の 5 倍程度上昇し、透過速度 $5 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、分離係数 500 を有する気体分離膜の開発に成功した。

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計 2 件
計 7 件	<ol style="list-style-type: none"> 1) 渋川洋, 姫野修司, 小松俊哉: 下水汚泥と稲わらの混合嫌気性消化がエネルギー収支および温室効果ガス排出に及ぼす影響, Journal of Japan Society of Energy and Resources, Vol.34, No.4, 2013 2) 小松俊哉, 高松量, 姫野修司, 澤原大道, 石川進: 下水汚泥と稲わらの混合嫌気性消化技術の実用化に向けたパイロットスケール実験, 下水道協会誌, Vol.50, No.605, 109-117, 2013
	(掲載済み一査読無し) 計 4 件
	<ol style="list-style-type: none"> 1) 姫野修司: バイオガス利用の拡大に向けたバイオガス増産・精製技術の開発, バイオガス事業推進協議会会報, 11, 1-9, 2014 2) 姫野修司: 稲わらと下水汚泥の一括バイオガス化技術から見えてくる下水道の新たな価値, 月間下水道, Vol.36, No.1, 2013 3) 姫野修司: 本物の教育に触れさせる, 下水道設備, No.114, 2013 4) 渋川洋, 姫野修司, 小松俊哉, 藤田昌一: 水田から下水処理場までの一貫体系の構築による下水汚泥と稲わらの混合消化技術の開発, 再生と利用, No.138, 12-18, 2013
	(未掲載) 計 1 件
	<ol style="list-style-type: none"> 1) 姫野修司, 菅納信太郎, 竹見友宏: DDR 型ゼオライト膜を用いたバイオガスからの高純度・高回収率メタン精製プロセスの開発, 化学工学論文集, 2014

様式19 別紙1

会議発表 計 0 件	専門家向け 計 0 件 一般向け 計 0 件
図 書 計 0 件	
産業財産権 出願・取得状 況 計 0 件	(取得済み) 計 0 件 (出願中) 計 0 件
Webページ (URL)	資源エネルギー循環研究室 HP http://shwmlab.nagaokaut.ac.jp/
国民との科 学・技術対話 の実施状況	1) 最先端研究開発支援プログラム FIRST シンポジウム「科学技術が拓く 2030 年」へのシナリオ, 2014 年 3 月 1 日, ベルサール新宿グランド, 一般市民, 約 200 名
新聞・一般雑 誌等掲載 計 1 件	1) 2013.4.7 公明新聞, 「再生可能エネルギーの裾野拡大を」
その他	

4. その他特記事項

特になし

実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	128,000,000	89,370,000	38,630,000	0	
間接経費	38,400,000	26,811,000	11,589,000	0	
合計	166,400,000	116,181,000	50,219,000	0	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	1,013,486	38,630,000	0	39,643,486	39,643,486	0	
間接経費	4,000,000	11,589,000	0	15,589,000	15,589,000	0	
合計	5,013,486	50,219,000	0	55,232,486	55,232,486	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	36,112,729	エネルギー分散型X線分析装置、実験試薬等
旅費	509,560	情報収集及び研究打ち合わせ旅費等
謝金・人件費等	90,184	研究支援者人件費
その他	2,931,013	走査電子顕微鏡移設作業費、学会参加費等
直接経費計	39,643,486	
間接経費計	15,589,000	
合計	55,232,486	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
オゾン発生器	榊増田研究所製 OZS-HC-70-	1	3,465,000	3,465,000	2014/2/25	長岡技術科学大 学
高圧オートクレーブ	独国社製 BR- 300SS/PTFE/RV	1	2,470,808	2,470,808	2014/2/21	長岡技術科学大 学
エネルギー分散型X線 分析装置	日本電子(株)製 JED-2300T	1	4,987,500	4,987,500	2014/2/19	長岡技術科学大 学
高圧オートクレーブ	独国社製 BR- 1000SS/PTFE/R	1	4,620,000	4,620,000	2014/2/21	長岡技術科学大 学
マイクロ波反応装 置	東京理化学器械(株) 製 MWO-1000S	1	1,575,000	1,575,000	2014/2/27	長岡技術科学大 学
マイクロ波発振ユ ニット	IDX MBA- 15EN03	1	1,995,000	1,995,000	2014/2/28	長岡技術科学大 学
光ファイバー温度 計	安立 FL2000	1	819,000	819,000	2014/2/28	長岡技術科学大 学
イオンクロマトグラ フ	東ソー(株) IC- 2010	1	1,999,200	1,999,200	2014/2/28	長岡技術科学大 学
パワーユニット	ニッシン EX-MU	1	1,758,750	1,758,750	2014/2/28	長岡技術科学大 学
耐圧容器(圧力計リ ーフ弁ユニット付)	東京理化学器械(株) MWP-2000	1	708,750	708,750	2014/2/27	長岡技術科学大 学